WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM Internationales Büro

INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation 6:

C08G 18/48, A43B 13/04, A41D 13/00

A1

(11) Internationale Veröffentlichungsnummer:

MR, NE, SN, TD, TG).

WO 98/23659

(43) Internationales Veröffentlichungsdatum:

4. Juni 1998 (04.06.98)

(21) Internationales Aktenzeichen:

PCT/EP97/06233

(22) Internationales Anmeldedatum:

10. November 1997

(10.11.97)

(30) Prioritätsdaten:

196 48 509.6

22. November 1996 (22.11.96) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): BAYER AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; D-51368 Leverkusen

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): BRECHT, Klaus [DE/DE]; Carl-Lauterbachstrasse 12, D-51399 Burscheid (DE). Hans-Detlef [DE/DE]; Fliederweg 33, Lohmar (DE). JOHN, Bernard [DE/DE]; D-53797 Piet-Mondrian-Strasse 110, D-51375 Leverkusen (DE).

BAYER (74) Gemeinsamer Vertreter: SELLSCHAFT; D-51368 Leverkusen (DE). (81) Bestimmungsstaaten: AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CU, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, GB, GE, HU, IL, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, TJ, TM, TR, TT, UA, UG, US, UZ, VN, ARIPO Patent (GH, KE, LS, MW, SD, SZ, UG, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, ML,

Veröffentlicht

Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist. Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.

(54) Title: THE USE OF POLYETHER-POLYURETHANE FOR SAFETY CLOTHING

(54) Bezeichnung: VERWENDUNG VON POLYETHER-PUR FÜR SICHERHEITSKLEIDUNG

(57) Abstract

The invention relates to the use of alveolate to solid moulding plastics made of polyether-polyurethane for the manufacture of safety clothing, preferably the sole of a safety boot.

(57) Zusammenfassung

Die Erfindung betrifft die Verwendung von zelligen bis massiven Formkunststoffen aus Polyether-PUR zur Herstellung von Sicherheitskleidung, vorzugsweise Sicherheitsschuhsohle.

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
ΑT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
ΑU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidschan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland		Republik Mazedonien	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	ML	Mali	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MN	Mongolei	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MR	Mauretanien	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MW	Malawi	US	Vereinigte Staaten von
CA	Капада	IТ	Italien	MX	Mexiko		Amerika
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CG	Kongo	KE	Kenia	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
Cl	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CM	Kamerun		Korea	PL	Polen		
CN	China	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CU	Kuba	ΚZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CZ	Tschechische Republik	LC.	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
DE	Deutschland	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DK	Dänemark	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
EE	Estland	LR	Liberia	SG	Singapur		

15

20

Verwendung von Polyether-PUR für Sicherheitskleidung

Die Erfindung betrifft die Verwendung von zelligen bis massiven Formkunststoffen aus Polyether-PUR zur Herstellung von Sicherheitskleidung, vorzugsweise Sicherheitsschuhsohle.

Die Herstellung von Formkunststoffen auf Polyurethan-Basis gehört seit Jahrzehnten zum längst bekannten Stand der Technik. Diese Formkunststoffe können in einem großen Dichte- und Härtebereich für die unterschiedlichen Anwendungen hergestellt werden, z.B. als Schutzkleidung.

Der überwiegende Einsatz der Polyurethane für den Bereich der Schutzkleidung erfolgt als Schutzschuh. Aufgrund bestehender Normen (EN 344 ff), die den Aufbau und die Eigenschaften der Sicherheitsschuhe vorschreiben ist die Materialauswahl bisher auf den Einsatz von Polyester-PUR beschränkt. Der Hauptgrund für den Ausschuß von Polyether-PUR besteht in der nicht ausreichenden Beständigkeit gegen Öl und Benzin (EN 344 Punkt 4.8.9 Kraftstoffbeständigkeit).

Polyester-PUR bzw. die zu ihrer Herstellung im Reaktionsspritzgußverfahren notwendigen Komponenten weisen jedoch die im folgenden genannten Nachteile auf:

- hohe Viskositäten der verarbeitungsfertigen Komponenten bedingt ungünstige Formenabbildung
- die zur Verarbeitung notwendige erhöhte Temperatur der verarbeitungsfertigen Komponenten reduziert ihre Haltbarkeit
- ungenügende Hydrolysen und Mikrobenbeständigkeit besonders im landwirtschaftlichen Einsatz oder in Regionen mit feuchtwarmem Klima, die sich auch in beschränkte Lagerbeständigkeit von fertigen Sicherheitsschuhen auswirken
 - geringe Kälteflexibilität von Standard-Polyester-PUR

15

20

Die Herstellung von Polyether-PUR nach dem Reaktionsgießverfahren oder Reaktionsspritzverfahren gehört ebenso wie die Polyester-PUR-Verarbeitung zum Stand der Technik. Sowohl im einschichtigen als auch im zweischichtigen Formsohlen- und Direktbesohlungsverfahren zur Herstellung von Straßen-, Freizeit- und Sportschuhen wird Polyester-PUR in den je nach Anforderungen variierenden Dichte- und Härtebereichen eingesetzt.

Im Zusammenhang mit Neuentwicklungen von PUR auf Polyether-Basis wurde überraschenderweise eine für den Einsatz im Sicherheitsschuhbereich ausreichende Kraftstoffbeständigkeit festgestellt.

Die Erfindung betrifft die Verwendung von zelligen bis massiven Formkunststoffen auf Polyether-Basis durch Formverschäumung zur Herstellung von Sicherheitskleidung.

Als Sicherheitskleidung, welche die Normen EN 344 erfüllt (Kraftstoffbeständigkeit in Isooctan <12 Vol%) erfüllt, sind z.B. Sicherheitschuhe, -stiefel, Schürzen usw. genannt.

Die Kraftstoffbeständigkeit wird bei Laufsohlenrohdichten von $\geq 800 \text{ kg/m}^3$ mit den im folgenden beispielhaft genannten Polyester-PUR-Systemrohstoffen erreicht.

Die Herstellung von zelligen bis massiven Formkunststoffen auf Polyether-Polyurethan-Basis erfolgt durch Formverschäumung eines Reaktionsgemisches, z.B. aus

- a) einer höhermolekularen Polyetherpolyol-Komponente,
- b) einer Polyisocyanat-Komponente,
- c) Kettenverlängerungsmitteln,
- d) gegebenenfalls Treibmitteln,
- 25 e) Aktivatoren und gegebenenfalls
 - f) weiteren Hilfs- und Zusatzmitteln,

10

15

20

25

30

wobei die Ausgangsmaterialien unter Einhaltung einer Isocyanat-Kennzahl von 70 bis 130 zur Reaktion gebracht werden.

Die höhermolekulare Polyetherpolyol-Komponente a) hat eine Hydroxylfunktionalität von 2,00 oder stellt im wesentlichen ein Gemisch mit einer mittleren Hydroxylfunktionalität von 2,02 bis 2,95 dar aus

- aa) mindestens einem Polyetherdiol des Hydroxylzahlbereichs 10 bis 115, welches durch Propoxylierung eines difunktionellen Starters und anschließende Ethoxylierung des Propoxylierungsproduktes unter Einhaltung eines Gewichtsverhältnisses von Propylenoxid zu Ethylenoxid von 60:40 bis 85:15 hergestellt worden ist und
- ab) mindestens einem, gegebenenfalls Füllstoffe auf Basis von Styrol-Acrylnitril-Copolymerisaten, Polyharnstoffen oder Polyhydrazocarbonamiden in einer Menge von bis zu 20 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Komponente a), enthaltendem Polyethertriol des Hydroxylzahlbereichs 12 bis 56, welches durch Propoxylierung eines trifunktionellen Starters und anschließender Einhaltung eines Gewichtsverhältnisses von Propylenoxid zu Ethylenoxid von 60:40 bis 85:15 hergestellt worden ist.

Die Polyisocyanatkomponente b) ist ein Isocyanatgruppen aufweisendes Semiprepolymer mit einem NCO-Gehalt von 10 bis 25 Gew.-%, hergestellt durch
Umsetzung von (i) 4,4'-Diisocyanatodiphenylmethan mit (ii) einer Polyetherkomponente des Hydroxylzahlbereichs 10 bis 115 und einer (mittleren)
Hydroxylfunktionalität von 2,0 bis 2,5, bestehend aus mindestens einem
Polyetherdiol, hergestellt durch Propoxylierung eines difunktionellen Starters und
gegebenenfalls anschließende Ethoxylierung des Prooxylierungsproduktes unter
Verwendung von bis zu 40 Gew.-% Ethylenoxid, bezogen auf das Gewicht des
Polyetherdiols oder einem Gemisch aus mindestens einem derartigen Diol mit
mindestens einem Polyethertriol, hergestellt durch Propoxylierung eines
trifunktionellen Starters und gegebenenfalls anschließende Ethoxylierung des
Propoxylierungsproduktes unter Verwendung von bis zu 40 Gew.-% Ethylenoxid,
bezogen auf das Gewicht des Polyethertriols und/oder einer Polyesterkomponente
des Hydroxylbereichs von 28 bis 115 und einer mittleren Funktionalität von 2,0
bis 2,5, wobei gegebenenfalls der Komponente (i) vor der Umsetzung oder dem

15

20

25

30

Umsetzungsprodukt, mit Polypropylenglykolen des Molekulargewichtsbereichs 134 bis 700 und/oder durch Carbodiimidisierung eines Teils der Isocyanatgruppen verflüssigtes 4,4'-Diisocyanatodiphenylmethan in einer Menge von bis zu 10 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der Komponente (i), zugesetzt worden ist.

Als Komponente c) werden Ethandiol-1,2 und/oder Butandiol-1,4 und/oder Diethylenglykol und/oder Triethanolamin und/oder Diethyltoluylendiamin,

als Komponente d) gegebenenfalls Wasser und/oder ein physikalisches Treibmittel z.B. R 134 a[®] (Hydrofluoralkangemisch) eingesetzt.

Als Aktivatoren e) kommen die aus der Polyurethanchemie an sich bekannten Verbindungen wie beispielsweise tert. Amine wie Triethylendiamin, N,N-Dimethylbenzylamin oder organische Zinnverbindungen wie beispielsweise Dibutylzinndilaurat oder Zinn(II)-octoat in Betracht.

Als weitere gegebenenfalls mitzuverwendende Hilfs- und Zusatzmittel f) seien oberflächenaktive Substanzen, Schaumstabilisatoren, Zellregler, innere Trennmittel, Farbstoffe, Pigmente, Hydrolyseschutzmittel, fungistatisch und bakteriostatisch wirkende Substanzen, Lichtschutz-, Oxidationsschutzmittel und Antistatika (quartanäre Amoniumverbindungen) beispielhaft genannt.

Die Herstellung der Polyurethane erfolgt nach dem bekannten Stand der Technik. Dies bedeutet im allgemeinen, daß die Komponenten a) und c) bis f) zu einer "Polyolkomponente" vereinigt werden und einstufig mit der Polyisocyanat-komponente b) in einer geschlossenen Form, beispielsweise einer geschlossenen Metall- oder Kunststofform miteinander zur Reaktion gebracht werden, wobei man sich der üblichen Zweikomponenten-Mischaggregate bedient. Die Menge des in die Form eingebrachten Reaktionsgemisches und auch die Menge des gegebenenfalls als Treibmittel verwendeten Wassers und/oder eines physikalischen Treibmittels, z.B. R 134[®], werden dabei so bemessen, daß Formschaumstoffe einer Rohdichte von \geq 800 kg/m³ resultieren. Ihr wichtigstes Verwendungsgebiet liegt in der Schuhherstellung, erfindungsgemäß von zelligen bis massiven Laufsohlen für den Sicherheitsschuh. Vorzugsweise haben diese eine Laufsohlenrohdichte \geq 800 kg/m³ und sind in einer besonderen Ausführungsform mit einer Zwischensohle mit einer Rohdichte \geq 400 kg/m² verbunden.

Beispiele

5

10

Im folgenden Beispiel sind Rezeptur-Beispiele für den Einsatz von Laufsohlen für Sicherheitsschuhe erläutert. In allen Beispielen wurde unter Beachtung einer Isocyanatkennzahl von 100 gearbeitet. Prüfkörper zur Bestimmung der mechanischen Eigenschaften sowie der Beständigkeit gegen Benzin (EN 344, Punkt 4.8.9) wurden Prüfplatten der Abmessung 20 x 20 x 1 cm entnommen.

Ausgangsmaterialien:

Polyhydroxylverbindungen a)

- a₁ Polyetherdiol, OHZ 28, PO/EO Gewichtsverhältnis 70:30
- a₂ Polyetherdiol, OHZ 28, PO/EO Gewichtsverhältnis 77:23

Polyisocyanat b)

Umsetzungsprodukt von 4,4'-Diisocyanatodiphenylmethan (MDI) mit Tripropylenglykol NCO-Gehalt 23 %.

Beispiel:

Die Rezepturen der Beispiele 1 - 3 sind in nachstehender Tabelle 1, die mechanischen Eigenschaften sowie die Beständigkeit gegen Benzin sind in Tabelle 2 zusammengefaßt.

Tabelle 1 (alle Zahlen beziehen sich auf Gewichtsteile)

	Beispiel 1	Beispiel 2	Beispiel 3
Komponente a ₁	90,00	79,27	71,55
Komponente a ₂		10,00	20,00
Butandiol-1,4	6,00	7,50	
Ethandiol-1,2		0,50	
Diethyltoluylendiamin			6,00
Triethylendiamin	1,80	0,60	0,20
Dibutylzinndilaurat	0,05	0,03	0,05
Triethanolamin	0,15		0,20
Wasser		0,10	
Tetraalkylammoniumsulfat (Catafor CA 100)	2,00	2,00	2,00
Polyisocyanat b)	33	44	26

Tabelle 2: Mechanische Eigenschaften

		Beispiel 1	Beispiel 2	Beispiel 3
Rohdichte DIN 54320	(kg/m³)	1100	900	1080
Härte DIN 53505	(Shore A)	60	60	70
Zugfestigkeit DIN 53504	(Mpa)	16	8	12
Bruchdehnung DIN 53504	(%)	800	600	610
Weiterreißfestigkeit DIN 53516	(kN/m)	18	10	20
Kraftstoffbeständigkeit EN 344	(% Volumenänderung)	9,5	10,5	11,5

Patentansprüche

- 1. Verwendung von zelligen bis massiven Formkunststoffen auf Polyether-Basis durch Formverschäumung zur Herstellung von Sicherheitskleidung.
- 2. Verwendung gemäß Anspruch 1 als Sicherheitsschuhsohle.
- 5 3. Verwendung nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Laufsohlenrohdichte ≥ 800 kg/m³ ist.
 - 4. Verwendung nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Laufsohle mit einer Zwischensohle mit einer Rohdichte ≥ 400 kg/m³ verbunden ist.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Interna J Application No PCT/EP 97/06233

A. CLASSIFI IPC 6	C08G18/48 A43B13/04 A41D13/00	9	
A searching to	International Patent Classification (IPC) or to both national classification	on and IPC	
B. FIELDS S			
Minimum doc IPC 6	cumentation searched (classification system followed by classification COSG A43B A41D	i symbols)	
	ion searched other than minimum documentation to the extent that suc	ch documents are included in the fields sear	ched
Electronio de	ata base consulted during the international search (name of data base	e and, whate placeda,	
C. DOCUM	ENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		Relevant to claim No.
Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the rele	vant passages	Relevant to Gain No.
х	DE 40 32 148 A (BAYER AG) 16 Apr see claim; table 2	1 1992	1,2,4
x	US 4 722 946 A (F.HOSTETTLER) 2 1988 see column 1, line 8 - line 13; 1,2,4		1
A	DE 38 24 055 A (ELASTOGRAN POLYURETHANE GMBH) 18 January 1990 see page 6, line 37 - line 42; claims 9,10; example 2		1,2,4
A	EP 0 650 989 A (MILES INC.) 3 Ma see page 9, line 1 - line 4; cla table 1	y 1995 im 1;	1-4
☐ Fu	urther documents are listed in the continuation of box C.	X Patent family members are listed	in annex.
	categories of cited documents :	"T" later document published after the inte	
i cons	ment defining the general state of the art which is not sidered to be of particular relevance or document but published on or after the international.	cited to understand the principle or uninvention "X" document of particular relevance; the	claimed invention
"L" docur white	g date ment which may throw doubts on priority claim(s) or ch is cited to establish the publication date of another tion or other special reason (as specified) ment referring to an oral disclosure, use, exhibition or	"Y" document of particular relevance; the cannot be considered to involve an in	olaimed invention niventive step when the
°P" docu	iment referring to all oral discissions, the properties of the international filling date but international filling date but in than the priority date claimed	document is combined with one of in ments, such combination being obvi in the art. "&" document member of the same paten	t family
1	he actual completion of the international search	Date of mailing of the international se	
	18 March 1998	U O.	04 1989
Name an	nd mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2	Authorized officer	
	NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Angiolini, D	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Internet al Application No PCT/EP 97/06233

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE 4032148 A	16-04-92	NONE	
US 4722946 A	02-02-88	NONE	
DE 3824055 A	18-01-90	NONE	
EP 650989 A	03-05-95	BR 9404275 A CA 2117740 A JP 7179550 A US 5585452 A	04-07-95 29-04-95 18-07-95 17-12-96

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internat les Aktenzeichen PCT/EP 97/06233

	THE PUNCHE CONTRACTOR		
A. KLASSIFI IPK 6	ZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES COSG18/48 A43B13/04 A41D13/00		
Nach der Inte	rnationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifik	ation und der IPK	
B. RECHER	CHIERTE GEBIETE		
Recherchiert IPK 6	er Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) C08G A43B A41D	·	
Recherohier	e aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, sowei	t diese unter die recherchierten Gebiete fa	ilen
	r internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Nam	e der Datenbank und evti, verwendete Su	ochbegriffe)
Während de	r internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbark (Nam	9 do. Datonia	
C. ALS WE	SENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN	Talle	Betr. Anspruch Nr.
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe d	er in Betracht kommenden 1 eile	
х	DE 40 32 148 A (BAYER AG) 16.April siehe Anspruch; Tabelle 2	1992	1,2,4
x	US 4 722 946 A (F.HOSTETTLER) 2.Fe	bruar	1
^	1988	i	
	siehe Spalte 1, Zeile 8 - Zeile 13 Ansprüche 1,2,4	''	
1.	DE 38 24 055 A (ELASTOGRAN POLYURI	THANE	1,2,4
. A	l cmpH) 18 Januar 1990		
	siehe Seite 6, Zeile 37 - Zeile 42 Ansprüche 9,10; Beispiel 2	2;	
		1005	1-4
A	EP 0 650 989 A (MILES INC.) 3.Mai siehe Seite 9, Zeile 1 - Zeile 4;	Anspruch	-
1	1; Tabelle 1		
1			
	eitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu tnehmen	X Siehe Anhang Patentfamilie	
° Besonde		T* Spätere Veröffentlichung, die nach dem oder dem Prioritätsdatum veröffentlich Anmeldung nicht kollidiert, sondern nu	ninternationalen Anmeldedatum t worden ist und mit der r vum Verständnis des der
i she	fentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, r nicht als besonders bedeutsam anzusshen isternationalen	Erlindung zugrundeliegenden Prinzips	Oger der int Zograndenegenden
Ann	Programment zweifelhaft er-	X' Veröffentlichung von besonderer Bede	
sch	einen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichung belegt werden	erfinderischer Tätigkeit berunend betra	utung: die beanspruchte Erfindung
soll	oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie	werden, wenn die Veröffentlichung mi	t einer oder mehreren anderen Verbindung gebracht wird und
O Verd	ifentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung,	diese Verbindung für einen Fachmani *&* Veröffentlichung, die Mitglied derselbe	1 Utilianedana ter
der	n beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist	Absendedatum des internationalen Ro	
Datum d	es Abschlusses der internationalen Recherche		04. 1998
-	18.März 1998	00.	U4. 1330
Name ur	nd Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde	Bevollmächtigter Bediensteter	
	Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentiaan 2	Angialini D	
1	Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Angiolini, D	

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internal .es Aktenzeichen
PCT/EP 97/06233

lm Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE 4032148 A	16-04-92	KEINE	
US 4722946 A	02-02-88	KEINE	
DE 3824055 A	18-01-90	KEINE	
EP 650989 A	03-05-95	BR 9404275 A CA 2117740 A JP 7179550 A US 5585452 A	04-07-95 29-04-95 18-07-95 17-12-96